

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-293996

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

C08L 15/00
A63B 37/00
A63B 37/04
C08F 4/54
C08F 4/60
C08K 3/00
C08K 5/14
// (C08L 15/00
C08L 9:00)

(21)Application number : 2001-328604

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 26.10.2001

(72)Inventor : SONE TAKAO
TADAKI TOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 2001015317 Priority date : 24.01.2001 Priority country : JP

(54) RUBBER COMPOSITION FOR SOLID GOLF BALL AND THE SOLID GOLF BALL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid golf ball improved in a carry distance, durability and a ball hit feeling, and to provide a rubber composition for producing the solid golf ball.

SOLUTION: This rubber composition for solid golf ball comprises a total of 100 pts.wt. (a) 50-100 pts.wt. of a modified polybutadiene rubber 80-100 mol% in 1,4-cis linkage content, 0-2 mol% in 1,2-vinyl linkage content, modified with a compound bearing alkoxysilyl group and (b) 50-0 pt(s).wt. of a diene rubber other than the component (a), (c) 10-50 pts.wt. of a crosslinkable monomer, (d) 5-80 pts.wt. of an inorganic filler and (e) 0.1-10 pt(s).wt. of an organic peroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date-of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



US 20020137848A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**

(10) Pub. No.: US 2002/0137848 A1

Sone et al.

(43) Pub. Date:

Sep. 26, 2002

(54) **RUBBER COMPOSITION AND SOLID GOLF BALL**

Publication Classification

(75) Inventors: Takuo Sone, Mie (JP); Toshihiro Tadaki, Tokyo (JP)

(51) Int. Cl.⁷ C08F 8/00

(52) U.S. Cl. 525/192

Correspondence Address:

OBLON SPIVAK MCCLELLAND MAIER &
NEUSTADT PC
FOURTH FLOOR
1755 JEFFERSON DAVIS HIGHWAY
ARLINGTON, VA 22202 (US)

(57)

ABSTRACT

(73) Assignee: JSR CORPORATION, Tokyo (JP)

(21) Appl. No.: 10/032,068

(22) Filed: Dec. 31, 2001

(30) Foreign Application Priority Data

Jan. 24, 2001 (JP) 2001-015317

Disclosed is a rubber composition containing (a) 50 parts to 100 parts by weight of polybutadiene rubber having a 1,4-cis bond content of 80 mol % to 100 mol % and a 1,2-vinyl bond content of 0 mol % to 2 mol %, which is modified with an alkoxysilyl group-containing compound, (b) 0 part to 50 parts by weight of diene rubber other than the above-mentioned component (a) (wherein the total amount of component (a) and component (b) is 100 parts by weight), (c) 10 parts to 50 parts by weight of a crosslinkable monomer, (d) 5 parts to 80 parts by weight of an inorganic filler and (e) 0.1 part to 10 parts by weight of an organic peroxide, and a solid golf ball improved in flight, durability and the feeling of ball hitting can be produced from the rubber composition.

FIG. 1

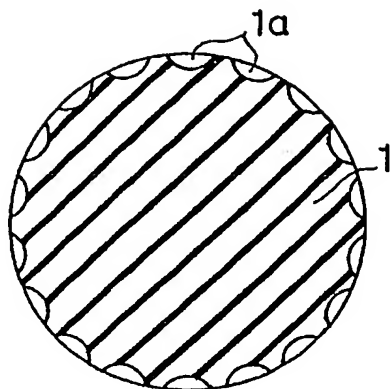


FIG. 2

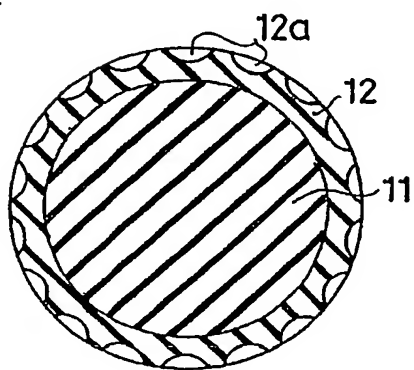
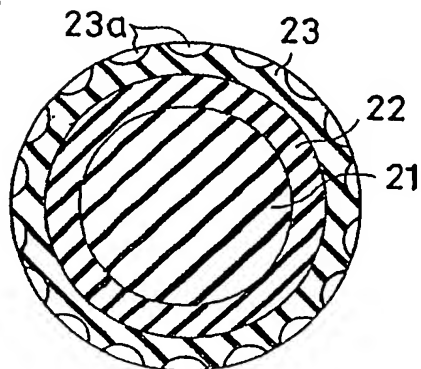


FIG. 3



RUBBER COMPOSITION AND SOLID GOLF BALL

FIELD OF THE INVENTION

[0001] The present invention relates to a rubber composition and a solid golf ball. More particularly, the present invention relates to a rubber composition giving a solid golf ball good in the feeling of ball hitting, long in flight (carry) and excellent in durability, and a solid golf ball obtained therefrom.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] Solid golf balls include one-piece solid golf balls integrally molded from crosslinked products of rubber compositions, and multiple-pieces solid golf balls such as two-pieces solid golf balls, three-pieces solid golf balls and four-pieces solid golf balls in which solid cores having one- to three-layers structure composed of crosslinked products of hard rubber compositions are coated with covers.

[0003] Of these solid golf balls, the multiple-pieces solid golf balls are particularly excellent in flight, so that in recent years, they have mainly been used as golf balls for playing rounds of golf. However, the multiple-pieces solid golf balls have the disadvantage that the feeling of ball hitting is hard, compared with conventional thread-wound structure golf balls. Then, it has been attempted that the cores are softened, and moreover, portions nearer to the centers of the cores are more softened to increase the deformation of the cores on hitting, thereby improving the feeling of ball hitting of the multiple-pieces solid golf balls. However, the softening of the cores deteriorates durability and resilience (carry). It has been therefore desired that multiple-pieces solid golf balls good in the feeling of ball hitting, long in flight and excellent in durability appear.

[0004] On the other hand, the one-piece solid golf balls have mainly been used as golf balls for training fields, and are liable to be cracked or chipped by repeated hitting. Accordingly, excellent durability is required so as to prevent the balls from being cracked or chipped as far as possible. Further, golf training players require that the feeling of ball hitting is also good.

[0005] Rubber compositions containing polybutadiene having a 1,4-cis bond content of 80 mol % or more, which is synthesized using a nickel catalyst or a cobalt catalyst, have hitherto suitably been used for cores of the multiple-pieces solid golf balls and core portions (solid centers) of the one-piece solid golf balls, because of their high resilience and durability. It is further known that polybutadiene synthesized using a rare earth element catalyst can be used for a similar purpose.

[0006] For example, Examined Japanese Patent Publication (Hei) 3-59931, Examined Japanese Patent Publication (Hei) 6-80123, Japanese Patent No. 2678240, Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 6-79018 and Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 11-319148 disclose that rubber compositions containing polybutadiene synthesized using rare earth element catalysts are suitable for the golf ball purpose. However, the resilience and durability of the resulting golf balls are insufficient. Further, the production workability thereof is also insufficient.

[0007] Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 7-268132 discloses a golf ball composed of a rubber com-

position mainly containing polybutadiene synthesized using a rare earth element catalyst modified with a tin compound. However, the ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) to number average molecular weight (Mn) is high, so that the resilience and durability are insufficient.

[0008] Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 11-164912 discloses the use of modified polybutadiene rubber having a 1,4-cis bond content of 80 mol % or more, a 1,2-vinyl bond content of 2 mol % or less and a low ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) to number average molecular weight (Mn) of 3.5 or less. However, this is insufficient in production workability, and there is still room for improvement in resilience and durability.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0009] It is therefore an object of the present invention to provide a rubber composition which can give a solid golf ball improved in flight, durability and the feeling of ball hitting.

[0010] Another object of the present invention is to provide a solid golf ball improved in flight, durability and the feeling of ball hitting.

[0011] According to the present invention, there are provided the following rubber composition and solid golf ball, thereby achieving the above-mentioned objects of the present invention.

[0012] (1) A rubber composition containing (a) 50 parts to 100 parts by weight of polybutadiene rubber having a 1,4-cis bond content of 80 mol % to 100 mol % and a 1,2-vinyl bond content of 0 mol % to 2 mol %, which is modified with an alkoxysilyl group-containing compound, (b) 0 part to 50 parts by weight of diene rubber other than the above-mentioned component (a) (wherein the total amount of component (a) and component (b) is 100 parts by weight), (c) 10 parts to 50 parts by weight of a crosslinkable monomer, (d) 5 parts to 80 parts by weight of an inorganic filler and (e) 0.1 part to 10 parts by weight of an organic peroxide;

[0013] (2) The rubber composition described in the above (1), wherein modified polybutadiene rubber (a) has a ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) to number average molecular weight (Mn) of 1.0 to 3.5;

[0014] (3) The rubber composition described in the above (1) or (2), wherein modified polybutadiene rubber (a) has a Mooney viscosity (ML₁₊₄ (100° C.)) of 30 to 100;

[0015] (4) The rubber composition described in any one of the above (1) to (3), wherein component (a) is modified polybutadiene rubber obtained by polymerizing butadiene using a rare earth element catalyst, and subsequently allowing the alkoxysilyl group-containing compound to react with the resulting polybutadiene;

[0016] (5) The rubber composition described in the above (4), wherein the rare earth element catalyst is a neodymium catalyst;

[0017] (6) The rubber composition described in any one of the above (1) to (5), wherein the alkoxysilyl group-containing compound is an alkoxysilane compound having at least one epoxy group or isocyanate group in a molecule thereof;

[0018] (7) The rubber composition described in any one of the above (1) to (6), wherein the alkoxyisilyl group-containing compound is 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane; and

[0019] (8) A solid golf ball in which a part or the whole of a rubber substance constituting the solid golf ball is obtained by crosslinking and molding the rubber composition described in any one of the above (1) to (7).

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0020] FIG. 1 is a schematic cross sectional view showing an example of one-piece solid golf balls;

[0021] FIG. 2 is a schematic cross sectional view showing an example of two-pieces solid golf balls; and

[0022] FIG. 3 is a schematic cross sectional view showing an example of three-pieces solid golf balls.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0023] First, component (a) of the rubber composition of the present invention will be described.

[0024] As described above, the modified polybutadiene rubber modified with the alkoxyisilyl group-containing compound, component (a), has a 1,4-cis bond content (cis content) of 80 mol % to 100 mol %, preferably 90 mol % to 100 mol %, and a 1,2-vinyl bond content (vinyl content) of 0 mol % to 2 mol %, preferably 0 mol % to 1.5 mol %. As to component (a), the ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) to number average molecular weight (Mn) is preferably from 1.0 to 3.5, and more preferably from 1.0 to 3.3; the Mooney viscosity (ML_{1+4} (100° C.)) is preferably from 30 to 100, and more preferably from 50 to 90; and the viscosity of a 5-wt % toluene solution (SV: solvent viscosity) is preferably from 150 to 1,500 cPs, and more preferably from 200 to 1,500 cPs.

[0025] A 1,4-cis bond content (cis content) of modified polybutadiene rubber (a) of less than 80 mol % results in inferior resilience. Further, a 1,2-vinyl bond content (vinyl content) exceeding 2 mol % also results in inferior resilience.

[0026] Still further, an Mw/Mn of component (a) exceeding 3.5 results in inferior resilience and durability. A Mooney viscosity (ML_{1+4} (100° C.)) of component (a) of less than 30 results in inferior resilience and durability, whereas exceeding 100 results in inferior production workability. Furthermore, when the viscosity of a 5-wt % solution of component (a) in toluene at 25° C. (SV) is less than 150 cPs, the resilience is deteriorated.

[0027] The modification of polybutadiene with the alkoxyisilyl group-containing compound is conducted, for example, by adding the alkoxyisilyl group-containing compound to a polybutadiene rubber solution after polymerization to allow the compound to react with polybutadiene.

[0028] The above-mentioned modified polybutadiene rubber is preferably produced by polymerizing butadiene in the presence of a rare earth element catalyst showing quasi-living polymerizability, and subsequently allowing the alkoxyisilyl group-containing compound to react with the resulting polybutadiene.

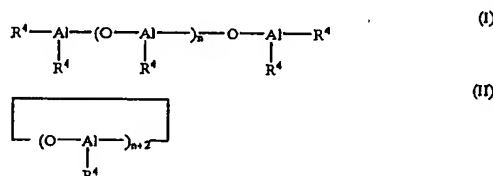
[0029] The rubber composition of the present invention contains polybutadiene having mostly 1,4-cis bonds, as a main rubber component, moreover, narrow in molecular weight distribution and high in solution viscosity, and the polybutadiene is modified with the alkoxyisilyl group-containing compound, thereby obtaining the rubber composition excellent in production workability. Further, the solid golf ball having a rubber substance constituted by a crosslinked molded article of the rubber composition of the present invention shows long flight, and is excellent in the feeling of ball hitting and durability.

[0030] As the rare earth element catalyst used in the polymerization of butadiene, a known catalyst can be used.

[0031] For example, there can be used lanthanum series rare earth element compounds, organic aluminum compounds, alumoxane, halogen-containing compounds and a combination with Lewis bases in option.

[0032] The lanthanum series rare earth element compounds include halides of metals of atomic numbers 57 to 71, carboxylates, alcoholates, thioalcoholates and amides.

[0033] Further, as the organic aluminum compounds, there are used compounds represented by $AlR^1R^2R^3$ (wherein R^1 , R^2 and R^3 , which may be the same or different, each represent hydrogen or hydrocarbon residues each having 1 to 8 carbon atoms). The alumoxanes are compounds having a structure represented by the following formula (I) or (II). Aggregates of the alumoxanes described in *Fine Chemical*, 23 (9), 5 (1994), *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 4971 (1993), and *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6465 (1995) may be used.



[0034] wherein R^4 is a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, and n is an integer of 2 or more.

[0035] As the halogen-containing compounds, there are used aluminum halides represented by AlX_nR^{5-3n} (wherein X is a halogen-atom, R^5 is a hydrocarbon residue having 1 to 20 carbon atoms such as an alkyl group, an aryl group or an aralkyl group, and n is 1, 1.5, 2 or 3); strontium halides such as Me_3SrCl , Me_2SrCl_2 , $MeSrHCl_2$ and $MeSrCl_3$; and metal halides such as silicon tetrachloride, tin tetrachloride and titanium tetrachloride. The Lewis bases are used for complexing the lanthanum series rare earth element compounds. For example, acetylacetone and ketone alcohols are suitably used. Above all, neodymium catalysts in which neodymium compounds are used as the lanthanum series rare earth element compounds are preferably used, because polybutadiene rubber high in the 1,4-cis bond content and low in the 1,2-vinyl bond content is obtained with excellent polymerization activity.

[0036] Specific examples of these rare earth element catalysts are described in Examined Japanese Patent Publication

(Sho) 62-1404, Examined Japanese Patent Publication (Sho) 63-64444, and Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 11-35633, Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 10-306113 and Japanese Patent Laid-open Publication 2000-34320 filed by the present applicant, and can be used.

[0037] When butadiene is polymerized in the presence of the rare earth element catalyst using the lanthanum series rare earth element compound (La type compound), the molar ratio of butadiene to the La type compound is preferably from 1,000 to 2,000,000, and particularly preferably from 5,000 to 1,000,000, and the molar ratio of $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ to the La type compound is preferably from 1 to 1,000, and particularly preferably from 3 to 500, for obtaining a cis content and a Mw/Mn ratio within the above-mentioned ranges. Further, the molar ratio of the halogen compound to the La type compound is preferably from 0.1 to 30, and particularly preferably from 0.2 to 15. The molar ratio of the Lewis base to the La type compound is preferably from 0 to 30, and particularly preferably from 1 to 10. In polymerization, a solvent may be used, or bulk polymerization or gas phase polymerization using no solvent may be employed. The polymerization temperature is usually from -30°C . to 150°C ., and preferably from 10°C . to 100°C .

[0038] The modified polybutadiene rubber is obtained by allowing the alkoxysilyl group-containing compound (terminal modifier) to react with an active terminal of the polymer, following after the above polymerization.

[0039] As the alkoxysilyl group-containing compound, there is suitably used an alkoxysilane compound having at least one epoxy group or isocyanate group in its molecule. Specific examples thereof include epoxy group-containing alkoxysilane compounds such as 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidyloxypropyltriethoxysilane, (3-glycidyloxypropyl)methyldimethoxysilane, (3-glycidyloxypropyl)methyldiethoxysilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)trimethoxysilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)triethoxysilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)methyldimethoxysilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)methyldiethoxysilane, a condensate of 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane and a condensate of (3-glycidyloxypropyl)methyldimethoxysilane; and isocyanate group-containing alkoxysilane compounds such as 3-isocyanatepropyltrimethoxysilane, 3-isocyanatepropyltriethoxysilane, (3-isocyanatepropyl)methyldimethoxysilane, (3-isocyanatepropyl)methyldiethoxysilane, a condensate of 3-isocyanatepropyltrimethoxysilane and a condensate of (3-isocyanatepropyl)methyldimethoxysilane.

[0040] Further, when the above-mentioned alkoxysilyl group-containing compound is allowed to react with the active terminal of the polymer, a Lewis acid can also be added for accelerating the reaction. The Lewis acid accelerates the coupling reaction as a catalyst thereby improving the cold flow of the modified polymer, resulting in the improved storage stability thereof.

[0041] Specific examples of the Lewis acids include dialkyltin dialkylmaleates, dialkyltin dicarboxylates and aluminum trialkoxides.

[0042] As reaction methods of modification with the above-mentioned terminal modifiers, there can be used known methods per se. for example, a method described in Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 11-35633 filed by the present applicant and a method described in Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 7-268132 can be employed.

[0043] Then, the diene rubber other than the above-mentioned component (a), component (b), will be illustrated below.

[0044] Component (b) is not indispensable to the rubber composition of the present invention, and a component optionally added within the range not inhibiting the achievement of the objects of the present invention. Specific examples of components (b) include unmodified or modified polybutadiene rubber having a cis content of less than 80 mol % or an Mw/Mn ratio exceeding 3.5, styrene-butadiene rubber (SBR), natural rubber, synthetic polyisoprene rubber and ethylene-propylene-diene rubber (EPDM).

[0045] These can be used either alone or as a combination of two or more of them.

[0046] Then, the crosslinkable monomer, component (c), will be described below.

[0047] Crosslinkable monomer (c) is polymerized by radicals produced by decomposition of organic peroxides described below and functioning as radical initiators, and acts so as to accelerate the crosslinking of component (a) and component (b).

[0048] The crosslinkable monomers added to the rubber compositions of the present invention are preferably monovalent or divalent metal salts of α,β -ethylenic unsaturated carboxylic acids, and specific examples thereof include the following:

[0049] (i) Acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, crotonic acid, sorbic acid, tiglic acid, cinnamic acid and aconitic acid (these can be used either alone or as a combination of two or more of them); and

[0050] (ii) Zn, Ca, Mg, Ba and Na salts of the unsaturated acids described in the above (i) (these can be used either alone or as a combination of two or more of them).

[0051] The unsaturated acids of the above (i) and the metal salts of the above (ii) can be used in combination. The above-mentioned metal salts of the α,β -ethylenic unsaturated carboxylic acids may be either mixed as such with base rubber by conventional methods, or formed by adding the α,β -ethylenic unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid and methacrylic acid to the rubber compositions with which metal oxides such as zinc oxide have previously been mixed by kneading them, and kneading the α,β -ethylenic unsaturated carboxylic acids and the rubber compositions together to allow the α,β -ethylenic unsaturated carboxylic acids to react with the metal oxides in the rubber compositions. The crosslinkable monomers (c) can be used either alone or as a combination of two or more of them.

[0052] The inorganic filler, component (d) will be illustrated below.

[0053] Inorganic filler (d) can reinforce the crosslinked rubber to improve the strength, and adjust the weight of the solid golf ball by the amount thereof added.

[0054] Specifically, the inorganic fillers include zinc oxide, barium sulfate, silica, alumina, aluminum sulfate, calcium carbonate, aluminum silicate and magnesium silicate. Zinc oxide, barium sulfate and silica are preferably

used among others. These inorganic fillers can be used either alone or as a combination of two or more of them.

[0055] Then, the organic peroxide, component (e), will be illustrated below.

[0056] Organic peroxide (e) added to the rubber composition of the present invention acts as an initiator for crosslinking reaction, graft reaction and polymerization reaction of rubber components comprising component (a) and component (b), and crosslinkable monomer (c).

[0057] Suitable specific examples of the organic peroxides include dicumyl peroxide, 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 2,5-dimethyl-2,5-di-(t-butylper-oxy) hexane and 1,3-bis(t-butylperoxyisopropyl)benzene.

[0058] The amount ratio of component (a), component (b), crosslinkable monomer (c), inorganic filler (d) and organic peroxide (e) is as follows.

[0059] The amount of modified polybutadiene rubber (a) is from 50 parts to 100 parts by weight, and preferably from 60 parts to 100 parts by weight, and the amount of diene rubber (b) other than the above-mentioned component (a) is from 0 part to 50 parts by weight, and preferably from 0 part to 40 parts by weight (wherein the total amount of component (a) and component (b) is 100 parts by weight). In components (a) and (b), when the amount of component (a) added is less than 50 parts by weight, the resilience of the solid golf ball is insufficient, which unfavorably causes no increase in initial velocity of the ball and no prolongation in flight (carry).

[0060] The amount of crosslinkable monomer (c) added is from 10 parts to 50 parts by weight, and preferably from 10 parts to 40 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of components (a) and (b). Less than 10 parts by weight results in insufficient resilience of the solid golf ball, which causes a decrease in initial velocity of the golf ball and a decrease in flight, whereas exceeding 50 parts by weight results in so hard a golf ball that the feeling of ball hitting is deteriorated.

[0061] The amount of inorganic filler (d) added is from 5 parts to 80 parts by weight, and preferably from 5 parts to 70 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of components (a) and (b). Less than 5 parts by weight results in too light a solid golf ball obtained, whereas exceeding 80 parts by weight results in too heavy a solid golf ball obtained.

[0062] The amount of organic peroxide (e) added is from 0.1 part to 10 parts by weight, and preferably from 0.2 part to 5 parts by weight, based on 100 parts by weight of the total amount of components (a) and (b). Less than 0.1 part by weight results in too soft a golf ball, which causes deterioration in the resilience to decrease flight (carry), whereas exceeding 10 parts by weight results in too hard a golf ball, which causes deterioration in the feeling of ball hitting.

[0063] By allowing the above-mentioned respective components to be contained in amounts within the above-mentioned ranges, the solid golf ball excellent in flight, durability and the feeling of ball hitting is obtained from the rubber composition of the present invention.

[0064] The rubber composition of the present invention may contain a crosslinking assistant such as zinc oxide, a

lubricant such as stearic acid, and an antioxidant, as desired, in addition to the above-mentioned components (a) and (b), crosslinkable monomer (c), inorganic filler (d) and organic peroxide (e).

[0065] Typical examples of the solid golf balls produced from the rubber compositions of the present invention by crosslinking and molding will be illustrated with reference to the drawings.

[0066] FIG. 1 is a schematic cross sectional view showing a one-piece solid golf ball. The reference numeral 1 designates a main body portion, and the reference numeral 1a designates dimples. The main body portion 1 is constituted by a rubber substance (that is to say, a rubber substance composed of a crosslinked molded article of the rubber composition of the present invention).

[0067] FIG. 2 is a schematic cross sectional view showing a two-pieces solid golf ball. The reference numeral 11 designates a core, and the reference numeral 12 designates a cover. The core 11 is coated with the cover 12, and the reference numeral 12a designates dimples. The core 11 is constituted by a rubber substance.

[0068] FIG. 3 is a schematic cross sectional view showing a three-pieces solid golf ball. The reference numeral 21 designates an inner core, the reference numeral 22 designates an outer core, the reference numeral 23 designates a cover, and the reference numeral 23a designates dimples. In this three-pieces solid golf ball, the inner core 21 and the outer core 22 constitute a solid core. The inner core 21 or the outer core 22, or both the inner core 21 and the outer core 22 are constituted by a rubber substance. It is preferred in terms of flight and rotation keeping properties that the density of the outer core 22 of the three-pieces solid golf ball is higher than that of the inner core 21. For example, the above can be achieved by adding a filler having a higher specific gravity such as W_2O_5 to the outer core 22 and a filler having a lower specific gravity such as ZnO_2 to the inner core 21.

[0069] Then, methods for producing the solid golf balls using the rubber compositions of the present invention will be described. First, the rubber composition of the present invention is placed in a required mold, and crosslinked and molded with a press to form each of the main body portion of the one-piece solid golf ball, the core of the two-pieces solid golf ball and the inner core of three-pieces solid golf ball. The crosslinking is preferably conducted at a temperature of 130° C. to 180° C. for 10 minutes to 50 minutes. The temperature in crosslinking and molding may be changed in two or more steps.

[0070] In the three-pieces solid golf ball, a sheet of the rubber composition for the outer layer, which is formed to a desired thickness, is adhered to the outside of the inner core obtained as described above, and crosslinked and molded with a press to form a solid core having a two-layers structure. In the three-pieces solid golf ball, either the rubber composition used for the inner core or the rubber composition used in the outer core should be the rubber composition of the present invention. However, it is preferred that both are the rubber composition of the present invention.

[0071] The covers of the two-pieces solid golf ball and the three-pieces solid golf ball are formed by coating the above-mentioned cores with cover compositions in which addi-

tives, for example, inorganic white pigments such as titanium oxide, and light stabilizers, are appropriately mixed with resin components mainly composed of ionomer resins or the like. In coating, the injection molding method is usually employed. However, the coating method is not limited thereto.

[0072] Further, desired dimples are formed as needed, in molding the main body portion for the one-piece solid golf ball, and in molding the cover for the two-pieces solid golf ball or the three-pieces solid golf ball.

[0073] A four-pieces solid golf ball can also be produced from the composition of the present invention in the same manner as with the three-pieces solid golf ball.

[0074] The solid golf balls obtained from the rubber compositions of the present invention are excellent in production workability, good in the feeling of ball hitting, long in flight and excellent in durability.

[0075] This invention will be illustrated with reference to examples in more details below, but the following disclosure shows preferred embodiments of the invention and not intended to limit the scope of the invention.

SYNTHESIS EXAMPLE 1

Modified Polybutadiene Rubber (A): Synthesis of HPB (A)

[0076] An autoclave having an inner volume of 5 liters, the inside of which was replaced with nitrogen, was charged with 2.5 kg of cyclohexane and 300 g of 1,3-butadiene under a nitrogen atmosphere. A catalyst was prepared by previously mixing a solution of neodymium octanoate (0.18 mmol) and acetylacetone (0.37 mmol) in cyclohexane, a solution of methylalumoxane (18.5 mmol) in toluene, a solution of diisobutylaluminum hydride (3.9 mmol) in cyclohexane and a solution of diethylaluminum chloride (0.370 mmol) in cyclohexane, and reacting the resulting mixture with 5-fold moles of 1,3-butadiene (0.90 mmol) in relation to neodymium octanoate and aging the resulting product at 25° C. for 30 minutes. The above prepared catalyst was added to the mixture in the autoclave, followed by polymerization at 50° C. for 30 minutes. The degree of conversion of 1,3-butadiene was approximately 100%. Then, the temperature of the polymerization solution was kept at 50° C., and 3-glycidyl-oxypropyltrimethoxysilane (5.40 mmol) was added thereto. Thereafter, the solution was allowed to stand for 30 minutes, and a solution of 2,4-di-*t*-butyl-*p*-cresol (1.5 g) in methanol was added. After the termination of polymerization, the solvents were removed by steam stripping, and the resulting product was dried on a roll heated at 110° C. to obtain a polymer. The 1,4-*cis* bond content of the obtained polymer was 97.8 mol %, the 1,2-vinyl bond content was 1.0 mol %, the Mw/Mn ratio was 2.4, the Mooney viscosity (ML₁₊₄ (100° C.)) was 41, and the toluene solution viscosity was 210.

SYNTHESIS EXAMPLE 2

Modified Polybutadiene Rubber (B): Synthesis of HPB (B)

[0077] A polymer was prepared in the same manner as with the synthesis example of HPB (A) with the exception

that the amount of methylalumoxane added was changed to 9.2 mmol. The property values of the polymer are shown in Table 1.

SYNTHESIS EXAMPLE 3

Modified Polybutadiene Rubber (C): Synthesis of HPB (C)

[0078] A polymer was prepared in the same manner as with the synthesis example of HPB (A) with the exception that the amount of methylalumoxane added was changed to 9.2 mmol, and the amount of diisobutylaluminum hydride added was changed to 4.5 mmol. The property values of the polymer are shown in Table 1.

SYNTHESIS EXAMPLE 4

Modified Polybutadiene Rubber (D): Synthesis of HPB (D)

[0079] A polymer was prepared in the same manner as with the synthesis example of HPB (A) with the exception that the amount of methylalumoxane added was changed to 9.2 mmol, and the amount of diisobutylaluminum hydride added was changed to 3.2 mmol. The property values of the polymer are shown in Table 1.

SYNTHESIS EXAMPLE 5

Modified Polybutadiene Rubber (E): Synthesis of HPB (E)

[0080] A polymer was prepared in the same manner as with the synthesis example of HPB (A) with the exception that the amount of methylalumoxane added was changed to 9.2 mmol, and the amount of diisobutylaluminum hydride added was changed to 5.0 mmol. The property values of the polymer are shown in Table 1.

SYNTHESIS EXAMPLE 6

Modified Polybutadiene Rubber (F): Synthesis of HPB (F)

[0081] A polymer was prepared in the same manner as with the synthesis example of HPB (A) with the exception that the amount of methylalumoxane added was changed to 9.2 mmol, and the amount of diisobutylaluminum hydride added was changed to 1.6 mmol. The property values of the polymer are shown in Table 1.

SYNTHESIS EXAMPLE 7

Modified Polybutadiene Rubber (G): Synthesis of HPB (G)

[0082] A polymer was prepared in the same manner as with the synthesis example of HPB (A) with the exception that the amount of methylalumoxane added was changed to 5.1 mmol. The property values of the polymer are shown in Table 1.

SYNTHESIS EXAMPLE 8

Modified Polybutadiene Rubber (H): Synthesis of HPB (H)

[0083] A polymer was prepared in the same manner as with the synthesis example of HPB (A) with the exception

that the amount of methylalumoxane added was changed to 9.2 mmol, and the modifier was changed to polymeric type diphenylmethane diisocyanate (5.4 mmol). The property values of the polymer are shown in Table 1.

[0084] HPB (H) is modified polybutadiene rubber for comparison using the modifier (polymeric type diphenylmethane diisocyanate) described in Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 11-164912. BR01, BR03, BR11 and BR18 in Table 1 are unmodified polybutadiene rubber using no modifier.

[0085] As to the solution viscosity (SV) in Table 1, the viscosity of a 5-wt % solution of a previously prepared polymer in toluene was measured with a Cannon-Fenske viscometer in a thermostat at 25° C.

[0091] 2: The rubber composition wraps around the roll, but one or more holes are formed on a surface thereof to cause a poor appearance.

[0092] 1: The rubber composition does not wrap around the roll.

[0093] Results shown in Table 2 reveal that Examples 1 to 6 are superior to Comparative Examples 1 to 4 in roll processability.

[0094] Then, the resulting core was coated by the injection molding method with a cover composition composed of a mixture of 100 parts by weight of an ionomer resin (trade name: Surlyn, manufactured by du Pont) and 2 parts by weight of titanium dioxide to form a cover, thereby prepar-

TABLE 1

Synthesis Example	1	2	3	4	5	6	7	8				
Polybutadiene	HPB (A)	HPB (B)	HPB (C)	HPB (D)	HPB (E)	HPB (F)	HPB (G)	HPB (H)	BR01	BR03	BR11	BR18
Polymerization Conditions												
Polymerization Cat.	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Ni	Ni	Ni	Ni
Modifier	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	MDI	Unmod ified	Unmod ified	Unmod ified	Unmod ified
Properties												
Mooney Viscosity	41	40	35	56	28	105	43	44	45	34	43	59
1,4-Cis Content	97.8	98.1	97.6	98.3	98.1	98.5	97.6	97.5	95	94.5	96	96
1,2-Vinyl Content	1	1.1	1.2	1	1	1.1	1.1	1.1	2.5	2.5	2.5	2.0
Solution Viscosity (SV)	210	295	165	390	115	1120	360	330	150	75	270	590
Mw/Mn	2.4	3.2	2.9	3.1	3.1	2.9	4.1	3.1	4.0	2.4	4.3	4.4

BR01: Polybutadiene rubber manufactured by JSR Corporation

BR03: Polybutadiene rubber manufactured by JSR Corporation

BR11: Polybutadiene rubber manufactured by JSR Corporation

BR18: Polybutadiene rubber manufactured by JSR Corporation

Si: 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane

MDI: Polymeric type diphenylmethane diisocyanate

EXAMPLES 1 TO 6 AND COMPARATIVE EXAMPLES 1 TO 4

[0086] According to a formulation described in Table 2 shown below, polybutadiene shown in Table 1, zinc diacrylate, zinc oxide, dicumyl peroxide and the antioxidant were kneaded with rolls, and the resulting rubber composition was crosslinked and molded under pressure at 150° C. for 30 minutes to obtain a core having a diameter of 38.5 mm. For comparing production workability, the wrapping test was carried out using 6-inch rolls to evaluate roll processability.

[0087] Conditions of the wrapping test; temperature: 70° C., nip width: 1.4 mm, revolutions: 20 rpm/24 rpm Here, the roll processability was evaluated as follows. The larger numerical value indicates the better roll processability (the same applies in Tables 3 and 4).

[0088] 5: The rubber composition finely wraps around the roll, and a surface thereof is smooth.

[0089] 4: The rubber composition wraps around the roll, and a surface thereof does not feel rough.

[0090] 3: The rubber composition wraps around the roll, but a surface thereof feels rough.

ing a two-pieces solid golf ball having an outer diameter of 42.7 mm. In Comparative Examples 2 and 3, the modifier (polymeric type diphenylmethane diisocyanate) described in Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 11-164912 was used. The ball obtained in Comparative Example 4 is a conventional standard two-pieces solid golf ball.

[0095] As to the two-pieces solid golf balls thus obtained, their weight, compression (PGA indication), initial velocity, flight and hammering durability were measured. Results thereof are shown in Table 2. Further, ten top professional golf players actually hit the resulting solid golf balls with a wood No. 1 club to examine their feeling of ball hitting. Results thereof are also shown in Table 2.

[0096] Methods for measuring the above-mentioned initial velocity, flight and hammering durability and a method for evaluating the feeling of ball hitting are as follows.

[0097] (1) Initial Velocity: A ball was hit at a head speed of 45 m/second with a wood No. 1 club attached to a swing robot manufactured by True Temper Co., and the initial velocity (m/second) of the ball at that time was measured.

[0098] (2) Flight (carry): When a ball was hit at a head speed of 45 m/second with a wood No. 1 club

attached to a swing robot manufactured by True Temper Co., Ltd., the distance (yard) to a position on which the ball fell was measured.

[0099] (3) Hammering Durability: A ball was repeatedly collided against a collision plate at a speed of 45 m/second, and the number of collisions required until the ball was broken was examined. The hammering durability was indicated by the index taking as 100 the number of collisions required until the ball of Comparative Example 4 was broken.

[0100] (4) Feeling of Ball Hitting: The feeling of ball hitting was evaluated by an actual hitting test by ten top professional golf players. In the evaluation of the feeling of ball hitting, the feeling of ball hitting was compared with that of the ball of Comparative Example 4, a conventional standard two-pieces solid golf ball. Criteria for the evaluation are as follows and are indicated by the same symbols when they are shown in Table 2 to 4 as results of the evaluation. In this case, it indicates that 8 players of the ten players made the same evaluation.

[0101] Criteria for Evaluation:

[0102] o: The feeling of ball hitting is softer and better than that of the ball of Comparative Example 4.

[0103] Δ: The feeling of ball hitting is equivalent to that of the ball of Comparative Example 4.

[0104] x: The feeling of ball hitting is harder and worse than that of the ball of Comparative Example 4.

[0105] From the results shown in Table 2, the balls of Examples 1 to 6 showed long flight (carry) and were excellent in durability, compared with the balls of Comparative Examples 1 to 3, and moreover, good in the feeling of ball hitting, compared with the ball of Comparative Example 4, a conventional standard two-pieces solid golf ball.

EXAMPLES 7 TO 12 AND COMPARATIVE EXAMPLES 5 TO 8

[0106] Compounding materials of each formulation shown in Table 3 were kneaded with a kneader and rolls to prepare a rubber composition. The prepared rubber composition was charged into a mold, and crosslinked and molded under pressure at 168° C. for 25 minutes to prepare a one-piece solid golf ball having an outer diameter of 42.7 mm, which was formed of a crosslinked molded article integrally molded. In Comparative Examples 6 and 7, the modifier (polymeric type diphenylmethane diisocyanate) described in Japanese Patent Laid-open Publication (Hei) 11-164912 was used. The ball obtained in Comparative Example 8 is a conventional standard two-pieces solid golf ball.

[0107] Results shown Table 3 indicate that the roll processability of Examples 7 to 12 is excellent, compared with that of Comparative Examples 5 to 8.

[0108] As to the one-piece solid golf balls thus obtained, their weight, compression (PGA indication), initial velocity, flight (carry) and hammering durability were measured, and the feeling of ball hitting was evaluated, in the same manner as with Example 1. Results thereof are shown in Table 3. In the evaluation of the feeling of ball hitting, the feeling of ball hitting was compared with that of the ball of Comparative Example 8, a conventional standard one-piece solid golf ball.

[0109] As apparent from the results shown in Table 3, the balls of Examples 7 to 12 showed long flight and were excellent in durability, compared with the balls of Comparative Examples 5 to 7, and moreover, good in the feeling of ball hitting, compared with the ball of Comparative Example 8, a conventional standard one-piece solid golf ball.

TABLE 2

Compounding Ratio (parts by	Example						Comparative Example			
weight	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
Polybutadiene										
HPB (A)	100	60	—	—	—	—	30	—	—	—
HPB (B)	—	—	100	60	—	—	—	—	—	—
HPB (G)	—	—	—	—	100	60	—	—	—	—
HPB (H)	—	—	—	—	—	—	100	60	—	—
BR11	—	40	—	40	—	40	70	—	40	100
Zinc Diacrylate	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Zinc Oxide	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
Dicumyl Peroxide	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Antioxidant*	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Roll Processability	5	5	5	5	5	5	4	3	4	4
Weight (g)	45.5	45.4	45.5	45.5	45.4	45.4	45.4	45.5	45.5	45.4
Compression (PGA)	91	90	91	90	90	89	90	90	91	90
Initial Velocity (m/sec)	69.5	68.9	69.3	68.4	67.3	66.9	64.8	66.5	66.3	63.5
Flight (yard)	241	239	239	238	236	234	228	234	231	222
Hammering Durability**	156	151	158	153	147	144	119	139	138	100
Feeling of Ball Hitting	o	o	o	o	o	o	o	o	o	—

*Antioxidant: Yoshinox 425™, manufactured by YOSHITOMI PHARMACEUTICAL INDUSTRIES, LTD

**The index taking Comparative Example 4 as 100 (the larger numerical value is better.)

TABLE 3

Compounding Ratio (parts by weight)	Example						Comparative Example			
	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8
Polybutadiene										
HPB (A)	100	60	—	—	—	—	30	—	—	—
HPB (B)	—	—	100	60	—	—	—	—	—	—
HPB (G)	—	—	—	—	100	60	—	—	—	—
HPB (H)	—	—	—	—	—	—	—	100	60	—
BR11	—	40	—	40	—	40	70	—	40	100
Zinc Diacrylate	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Zinc Oxide	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Dicumyl Peroxide	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Antioxidant*	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Roll Processability	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4
Weight (g)	45.4	45.4	45.5	45.4	45.4	45.4	45.4	45.4	45.5	45.4
Compression (PGA)	81	80	81	81	80	80	80	81	80	80
Initial Velocity (m/sec)	64.1	63.9	64	63.9	63.3	62.8	60.7	62.3	62.1	60
Flight (yard)	226	225	225	224	220	219	213	218	217	211
Hammering Durability**	157	156	156	155	148	145	119	144	141	100
Feeling of Ball Hitting	o	o	o	o	o	o	o	o	o	—

*Antioxidant: Yoshinox 425™, manufactured by YOSHITOMI PHARMACEUTICAL INDUSTRIES, LTD

**The index taking Comparative Example 4 as 100 (the larger numerical value is better.)

EXAMPLES 13 TO 16 AND COMPARATIVE EXAMPLES 9 TO 11

[0110] Compounding materials of each formulation shown in Table 4 were kneaded with a kneader and rolls to prepare a rubber composition. The prepared rubber composition was crosslinked and molded under pressure at 150° C. for 30 minutes to obtain a core having a diameter of 38.5 mm. Then, the resulting core was coated by the injection molding method with a cover composition composed of a mixture of 100 parts by weight of an ionomer resin (trade name: Surlyn, manufactured by du Pont) and 2 parts by weight of titanium dioxide to form a cover, thereby preparing a two-pieces solid golf ball having an outer diameter of 42.7 mm.

[0111] As to the two-pieces solid golf balls thus obtained, their weight, compression (PGA indication), initial velocity,

flight (carry) and hammering durability were measured, and the feeling of ball hitting was evaluated, in the same manner as with Example 1. Results thereof are shown in Table 4. In the evaluation of the feeling of ball hitting, the feeling of ball hitting was compared with that of the ball of Comparative Example 4, a conventional standard one-piece solid golf ball.

[0112] As apparent from the results shown in Table 4, also in these two-pieces solid golf balls, the solid golf balls of Examples 13 to 16 showed long flight and were excellent in durability, compared with the solid golf balls of Comparative Examples 4 and 9 to 11, and moreover, good in the feeling of ball hitting, compared with the solid golf ball of Comparative Example 4, a conventional standard two-pieces solid golf ball.

TABLE 4

Compounding Ratio (parts by weight)	Example					Comparative Example				
	3	13	14	15	16	4	9	10	11	
Polybutadiene										
HPB (B)	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HPB (C)	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
HPB (D)	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
HPB (E)	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
HPB (F)	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
BR11	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
BR01	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
BR03	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
BR18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
Zinc Diacrylate	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Zinc Oxide	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
Dicumyl Peroxide	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Antioxidant*	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Roll Processability	5	5	4	5	4	4	3	3	3	3
Weight (g)	45.5	45.4	45.5	45.5	45.5	45.4	45.4	45.4	45.4	45.4
Compression (PGA)	91	90	91	90	90	90	91	90	90	90
Initial Velocity (m/sec)	69.3	67.4	71.8	66.9	66.7	63.5	61.9	61.3	68.7	
Flight (yard)	239	237	247	235	236	222	211	206	235	

TABLE 4-continued

Compounding Ratio (parts by weight)	Example					Comparative Example			
	3	13	14	15	16	4	9	10	11
Hammering Durability**	158	144	165	142	141	100	99	93	131
Feeling of Ball Hitting	o	o	o	o	o	—	Δ	Δ	Δ

*Antioxidant: Yoshinox 425™, manufactured by YOSHITOMI PHARMACEUTICAL INDUSTRIES, LTD.

**The index taking Comparative Example 4 as 100 (the larger numerical value is better.)

What is claimed is:

1. A rubber composition containing (a) 50 parts to 100 parts by weight of polybutadiene rubber having a 1,4-cis bond content of 80 mol % to 100 mol % and a 1,2-vinyl bond content of 0 mol % to 2 mol %, which is modified with an alkoxysilyl group-containing compound, (b) 0 part to 50 parts by weight of diene rubber other than the above-mentioned component (a) (wherein the total amount of component (a) and component (b) is 100 parts by weight), (c) 10 parts to 50 parts by weight of a crosslinkable monomer, (d) 5 parts to 80 parts by weight of an inorganic filler and (e) 0.1 part to 10 parts by weight of an organic peroxide.

2. The rubber composition according to claim 1, wherein modified polybutadiene rubber (a) has a ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) to number average molecular weight (Mn) of 1.0 to 3.5.

3. The rubber composition according to claim 1, wherein modified polybutadiene rubber (a) has a Mooney viscosity (ML₁₊₁₀ (100° C.)) of 30 to 100.

4. The rubber composition according to claim 2, wherein modified polybutadiene rubber (a) has a Mooney viscosity (ML₁₊₁₀ (100° C.)) of 30 to 100.

5. The rubber composition according to claim 1, wherein component (a) is modified polybutadiene rubber obtained by polymerizing butadiene using a rare earth element catalyst, and subsequently allowing the alkoxysilyl group-containing compound to react with the resulting polybutadiene.

6. The rubber composition according to claim 2, wherein component (a) is modified polybutadiene rubber obtained by polymerizing butadiene using a rare earth element catalyst, and subsequently allowing the alkoxysilyl group-containing compound to react with the resulting polybutadiene.

7. The rubber composition according to claim 3, wherein component (a) is modified polybutadiene rubber obtained by polymerizing butadiene using a rare earth element catalyst, and subsequently allowing the alkoxysilyl group-containing compound to react with the resulting polybutadiene.

8. The rubber composition according to claim 4, wherein component (a) is modified polybutadiene rubber obtained by polymerizing butadiene using a rare earth element catalyst, and subsequently allowing the alkoxysilyl group-containing compound to react with the resulting polybutadiene.

9. The rubber composition according to claim 5, wherein the rare earth element catalyst is a neodymium catalyst.

10. The rubber composition according to claim 6, wherein the rare earth element catalyst is a neodymium catalyst.

11. The rubber composition according to claim 7, wherein the rare earth element catalyst is a neodymium catalyst.

12. The rubber composition according to claim 8, wherein the rare earth element catalyst is a neodymium catalyst.

13. The rubber composition according to claim 1, wherein the alkoxysilyl group-containing compound is an alkoxysilane compound having at least one epoxy group or isocyanate group in a molecule thereof.

14. The rubber composition according to claim 2, wherein the alkoxysilyl group-containing compound is an alkoxysilane compound having at least one epoxy group or isocyanate group in a molecule thereof.

15. The rubber composition according to claim 3, wherein the alkoxysilyl group-containing compound is an alkoxysilane compound having at least one epoxy group or isocyanate group in a molecule thereof.

16. The rubber composition according to claim 5, wherein the alkoxysilyl group-containing compound is an alkoxysilane compound having at least one epoxy group or isocyanate group in a molecule thereof.

17. The rubber composition according to claim 9, wherein the alkoxysilyl group-containing compound is an alkoxysilane compound having at least one epoxy group or isocyanate group in a molecule thereof.

18. The rubber composition according to claims 13, wherein the alkoxysilyl group-containing compound is 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane.

19. The rubber composition according to claims 14, wherein the alkoxysilyl group-containing compound is 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane.

20. A solid golf ball in which a part or the whole of a rubber substance constituting the solid golf ball is obtained by crosslinking and molding the rubber composition according to any one of claims 1 to 19.

* * * * *

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293996

(P2002-293996A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	フォーマット* (参考)
C 0 8 L 15/00		C 0 8 L 15/00	4 J 0 0 2
A 6 3 B 37/00		A 6 3 B 37/00	L 4 J 0 1 5
	37/04		4 J 0 2 8
C 0 8 F 4/54		C 0 8 F 4/54	
	4/60		4/60
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-328604 (P2001-328604)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成13年10月26日 (2001.10.26)	(72) 発明者	曾根 卓男 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-15317 (P2001-15317)	(72) 発明者	但木 稔弘 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平成13年1月24日 (2001.1.24)	(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ソリッドゴルフボール用ゴム組成物およびソリッドゴルフボール

(57) 【要約】

【課題】 距離、耐久性および打球感が向上した、ソリッドゴルフボールおよびそれを製造し得るゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 1, 4-シス結合含量が80~100モル%、1, 2-ビニル結合含量が0~2モル%、かつアルコキシシリル基を持つ化合物で変性された変性ポリブタジエンゴム50~100重量部、(b) 上記(a)成分以外のジエン系ゴム50~0重量部〔ここで、(a)成分と(b)成分の合計量は100重量部である〕、(c) 架橋性モノマー10~50重量部、(d) 無機充填剤5~80重量部、および(e) 有機過酸化物0.1~10重量部、を含有するソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 1, 4-シス結合含量が80~100モル%、1, 2-ビニル結合含量が0~2モル%、かつアルコキシシリル基を持つ化合物で変性された変性ポリブタジエンゴム50~100重量部、(b) 上記

(a) 成分以外のジエン系ゴム50~0重量部(ここで、(a) 成分と(b) 成分の合計量は100重量部である)、(c) 架橋性モノマー10~50重量部、

(d) 無機充填剤5~80重量部、および(e) 有機過酸化物0. 1~10重量部、を含有することを特徴とするソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項2】 (a) 変性ポリブタジエンゴムの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1. 0~3. 5である請求項1記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項3】 (a) 変性ポリブタジエンゴムのムーニー粘度[ML₁₊₄(100℃)]が30~100である請求項1または2記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項4】 (a) 成分が、希土類元素系触媒を用いて重合し、引き続きアルコキシシリル基を持つ化合物を反応させて得られる変性ポリブタジエンゴムである請求項1~3いずれか1項記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項5】 希土類元素系触媒がネオジウム系触媒である請求項4に記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項6】 アルコキシシリル基を持つ化合物が、エポキシ基またはイソシアナート基を分子中に少なくとも1つ有するアルコキシラン化合物である請求項1~5いずれか1項記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項7】 アルコキシシリル基を持つ化合物が、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランである請求項1~6いずれか1項記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項8】 ソリッドゴルフボールのゴム質の一部または全部が、請求項1~7のいずれか1項に記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物を、架橋、成形したものであることを特徴とするソリッドゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ソリッドゴルフボール用ゴム組成物およびソリッドゴルフボールに関する。さらに詳しくは、打球感が良好で、飛距離(キャリー)が大きく、かつ耐久性に優れたソリッドゴルフボールを与えるゴム組成物および該組成物から得られるソリッドゴルフボールに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ソリッドゴルフボールは、ゴム組成物を

一体成形した架橋物からなるワンピースソリッドゴルフボール、さらには硬質のゴム組成物の架橋物からなる1~3層構造のソリッドコアーにカバーを被覆したツーピースソリッドゴルフボール、スリーピースソリッドゴルフボール、フォーピースソリッドゴルフボールなどのマルチピースソリッドゴルフボールがある。これらのソリッドゴルフボールのうち、マルチピースソリッドゴルフボールは、特に飛距離が優れていることから、近年はラウンド用ゴルフボールの主流を占めている。しかし、このマルチピースソリッドゴルフボールは、従来用いられていた糸巻きゴルフボールに比べて、打球感が硬いという欠点を有している。そこで、コアーを軟らかくし、しかも中心に近づくほど軟らかくすることにより、打撃時のつぶれを大きくしてマルチピースソリッドゴルフボールの打球感を向上させることが試みられている。しかし、コアーを軟らかくすることによって、耐久性及び反発性能(飛距離)が低下する。したがって、打球感が良好で、飛距離が大きく、かつ耐久性の優れたマルチピースソリッドゴルフボールの出現が望まれている。一方、ワンピースソリッドゴルフボールは、主として練習場向けのゴルフボールとして用いられているが、繰り返し打撃によって割れや欠けが発生しやすいため、それらの発生をできるかぎり防止することができるよう、優れた耐久性が要求される。さらに、ゴルフ練習者からは、打球感も良好であることが要求されている。

【0003】従来より、マルチピースソリッドゴルフボールのコア、ワンピースゴルフボールの芯部(ソリッドセンター)には、ニッケル系触媒またはコバルト系触媒を用いて合成された1, 4-シス結合含量が80モル%以上を有するポリブタジエンを含有するゴム組成物が、高い反発性及び耐久性を有しているので好適に用いられる。また、希土類元素系触媒を用いて合成されるポリブタジエンについても、同様の用途に使用し得ることが知られている。

【0004】例えば、特公平3-59931号公報、特公平6-80123号公報、特許第2678240号公報、特開平6-79018号公報、特開平11-319148号公報では、希土類元素系ポリブタジエンを使用したゴム組成物がゴルフボール用途に適していることが開示されている。しかしながら、得られたゴルフボールの反発性能や耐久性に関して十分な性能は得られていない。また、製造作業性の面でも十分な性能は得られていない。特開平7-268132号公報には、錫化合物で変性した希土類元素系触媒によるポリブタジエンを主成分としたゴム組成物を使用したゴルフボールが開示されている。しかしながら、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が大きいため、反発性能や耐久性が十分な性能は得られていない。特開平11-164912号公報では、1, 4-シス結合含量が80モル%以上、1, 2-ビニル結合含量が2

モル%以下、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下と小さいポリブタジエンを変性したゴムを使用することが開示されている。しかしながら、製造作業性が充分ではなく、また、反発性能や耐久性に関しても更に改善の余地が存在する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、飛距離、耐久性および打球感が向上し、かつ製造作業性に優れた、ソリッドゴルフボールを与え得るゴム組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、飛距離、耐久性および打球感が向上したソリッドゴルフボールを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記のソリッドゴルフボール用ゴム組成物およびソリッドゴルフボールが提供されて、本発明の上記目的が達成される。

〔1〕 (a) 1,4-シス結合含量が80~100モル%、1,2-ビニル結合含量が0~2モル%、かつアルコキシシリル基を持つ化合物で変性されたポリブタジエンゴム50~100重量部、(b) 上記(a)成分以外のジエン系ゴム50~0重量部〔ここで、(a)成分と(b)成分の合計量は100重量部である〕、(c) 架橋性モノマー10~50重量部、(d) 無機充填剤5~80重量部、および(e) 有機過酸化物0.1~10重量部、を含有することを特徴とするソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

〔2〕 (a) 変性ポリブタジエンゴムの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.0~3.5である上記〔1〕記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

〔3〕 (a) 変性ポリブタジエンゴムのムーニー粘度 $[ML_{1+4}(100^{\circ}C)]$ が30~100である上記〔1〕または〔2〕記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

〔4〕 (a) 成分が、希土類元素系触媒を用いて重合し、引き続きアルコキシシリル基を持つ化合物を反応させて得られる変性ポリブタジエンゴムである上記〔1〕~〔3〕いずれか記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

〔5〕 希土類元素系触媒がネオジウム系触媒である上記〔4〕に記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

〔6〕 アルコキシシリル基を持つ化合物が、エポキシ基またはイソシアナート基を分子中に少なくとも1つ有するアルコキシシラン化合物である上記〔1〕~〔5〕いずれか記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

〔7〕 アルコキシシリル基を持つ化合物が、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランである上記〔1〕~〔6〕いずれか記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成

物。

〔8〕 ソリッドゴルフボールのゴム質の一部または全部が、上記〔1〕~〔7〕いずれかに記載のソリッドゴルフボール用ゴム組成物を、架橋、成形したものであることを特徴とするソリッドゴルフボール。

【0007】

【発明の実施の形態】まず、本発明のソリッドゴルフボール用ゴム組成物(以下、単に「ゴム組成物」ともいう)の(a)成分について説明する。上述したように、(a)成分であるアルコキシシリル基を持つ化合物で変性した変性ポリブタジエンゴムは、1,4-シス結合含量(シス含量)が80~100モル%、好ましくは90~100モル%、1,2-ビニル結合含量(ビニル含量)が0~2モル%、好ましくは0~1.5モル%、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が好ましくは1.0~3.5、さらに好ましくは1.0~3.3、ムーニー粘度 $[ML_{1+4}(100^{\circ}C)]$ が好ましくは30~100、さらに好ましくは50~90、5重量%のトルエン溶液粘度(SV)が好ましくは150~1,500cPs、さらに好ましくは200~1,500cPsである。

(a) 変性ポリブタジエンゴムの1,4-シス結合含量(シス含量)が80モル%未満であると反発性能が劣る。また、1,2-ビニル結合含量(ビニル含量)が2モル%を超えても反発性能が劣る。さらに、(a)成分のMw/Mnが3.5を超えると反発性能や耐久性が劣る。さらに、(a)成分のムーニー粘度 $[ML_{1+4}(100^{\circ}C)]$ が30未満であると反発性能や耐久性が劣り、一方、100を超えると製造作業性が劣る。さらに、(a)成分の25℃における5重量%のトルエン溶液の粘度(SV)が150cPs未満であると反発性能が劣る。

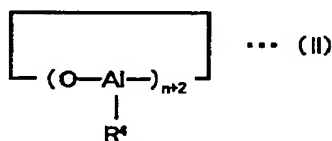
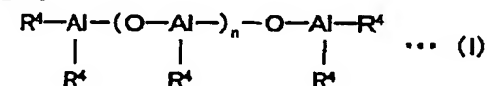
【0008】アルコキシシリル基を持つ化合物によるポリブタジエンの変性は、例えば、重合後のゴム溶液にアルコキシシリル基を持つ化合物を加え反応させることによって行われる。上記変性ポリブタジエンゴムとしては、擬リビング重合性を示す希土類元素系触媒の存在下にブタジエンを重合し、引き続きアルコキシシリル基を持つ化合物を反応させて行うことが好ましい。本発明のゴム組成物が、主たるゴム成分として、1,4-シス結合含量が大部分を占め、しかも分子量分布の狭く、かつ、溶液粘度が高いポリブタジエンゴムを含有すること、そして、アルコキシシリル基を持つ化合物にてポリブタジエンを変性することにより、製造作業性に優れたゴム組成物が得られる。さらに、本発明のゴム組成物の架橋成形体から構成されるゴム質を有するソリッドゴルフボールは、飛距離が大きく、打球感および耐久性に優れた結果となる。

【0009】ブタジエンの重合に用いられる希土類元素系触媒としては、公知のものを使用することができる。

例えばランタン系希土類元素化合物、有機アルミニウム化合物、アルモキサン、ハロゲン含有化合物、必要に応じルイス塩基の組合せよりなる触媒を用いることができる。ランタン系希土類元素化合物としては、原子番号57～71の金属のハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコール、チオアルコール、アミドなどが用いられる。また、有機アルミニウム化合物としては、 $AlR^1R^2R^3$ （ここで、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、同一または異なって、それぞれ水素または炭素数1～8の炭化水素残基を表す）で示されるものが用いられる。アルモキサンは、下記式(I)または下記式(II)で示される構造を有する化合物である。また、ファインケミカル、23, (9), 5 (1994)、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971 (1993)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465 (1995)で示されるアルモキサンの会合体でもよい。

【0010】

【化1】



【0011】(式中、 R^4 は、炭素数1～20の炭素原子を含む炭化水素基、 n は2以上の整数である。)

【0012】ハロゲン含有化合物としては、 $AlX_nR^{5}_{3-n}$ （ここで、 X はハロゲンであり、 R^5 は、炭素数が1～20の炭化水素残基であり、例えばアルキル基、アリール基、アラールキル基であり、 n は、1, 1.5, 2または3である）で示されるアルミニウムハライド； Me_3SrCl 、 Me_2SrCl_2 、 $MeSrHCl_2$ 、 $MeSrCl_3$ などのストロンチウムハライド；そのほか、四塩化ケイ素、四塩化スズ、四塩化チタンなどの金属ハライドが用いられる。ルイス塩基は、ランタン系希土類元素化合物を錯化するのに用いられる。例えば、アセチルアセトン、ケントアルコールなどが好適に使用される。なかでも、ランタン系希土類元素化合物としてネオジウム化合物を用いたネオジウム系触媒の使用が、1, 4-シス結合が高含量、1, 2-ビニル結合が低含量のポリブタジエンゴムを優れた重合活性で得られるので好ましい。これらの希土類元素系触媒の具体例は、特公昭62-1404号公報、特公昭63-64444号公報、本願出願人による特開平11-35633号公報、特開平10-306113号公報、特開2000-34320号公報の各明細書に記載されており、用いることができる。

【0013】また、ランタン系希土類元素化合物（ La 系化合物）を用いた希土類元素系触媒の存在下でブタジエンを重合させる場合、シス含量および M_w/M_n を上記範囲とするために、ブタジエン/ La 系化合物は、モル比で1,000～200万、特に5,000～100万とすることが好ましく、また、 $AlR^1R^2R^3/La$ 系化合物は、モル比で1～1,000、特に3～500とすることが好ましい。さらに、ハロゲン化合物/ La 系化合物は、モル比で0.1～30、特に0.2～15であることが好ましい。ルイス塩基/ La 系化合物は、モル比で0～30、特に1～10とすることが好ましい。重合にあたっては、溶媒を使用しても、溶媒を使用せずにバルク重合あるいは気相重合してもよい。重合温度は、通常、 $-30^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 、好ましくは $10 \sim 100^{\circ}C$ である。

【0014】変性ポリブタジエンゴムは、上記の重合に引き続き、ポリマーの活性末端にアルコキシシリル基を持つ化合物を反応させることにより得られる。アルコキシシリル基を持つ化合物としては、エポキシ基またはイソシアナート基を分子内に少なくとも1個有するアルコキシシラン化合物が好適に使用される。具体例としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの縮合物、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシランの縮合物などのエポキシ基含有アルコキシシラン；3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、(3-イソシアナートプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-イソシアナートプロピル)メチルジエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシランの縮合物、(3-イソシアナートプロピル)メチルジメトキシシランの縮合物などのイソシアナート基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。

【0015】また、上記アルコキシシリル基を持つ化合物を活性末端に反応させる際、反応を促進させるためにルイス酸を添加することもできる。ルイス酸が触媒としてカップリング反応を促進させ、変性ポリマーのコールドフローが改良され貯蔵安定性が良くなる。ルイス酸の具体例としては、ジアルキルスズジアルキルマレート、ジアルキルスズジカルボキシレート、アルミニウムトリアルコキシドなどが挙げられる。

【0016】上記末端変性剤による変性の反応方法は、

それ自体公知の方法を用いることができる。例えば、本願出願人による特開平11-35633号公報に記載されている方法、特開平7-268132号公報に記載されている方法などを採用することができる。

【0017】次に、(b)成分である上記(a)成分以外のジエン系ゴムについて説明する。(b)成分は、本発明のゴム組成物の必須の成分ではなく、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、所望により配合される成分である。(b)成分の具体例としては、シス含量が80モル%未満の、あるいは M_w/M_n が3.5を超える未変性または変性ポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)などを挙げることができる。これらは、1種単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0018】次に、(c)成分である架橋性モノマーについて説明する。この(c)架橋性モノマーは、ラジカル開始剤として機能する下記に説明する有機過酸化物が分解して発生するラジカルにより重合すると共に、上記(a)成分および(b)成分の架橋を促進するように作用する。本発明のゴム組成物に配合される架橋性モノマーは、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の1価または2価の金属塩であることが好ましく、その具体例として下記のことを挙げることができる。

【0019】(i) アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、ソルビン酸、チグリン酸、ケイヒ酸、およびアコニット酸。これらは、1種単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

(ii) 上記(i)の不飽和酸のZn、Ca、Mg、Ba、およびNaの各塩。これらは、1種単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。また、上記(i)の不飽和酸と上記(ii)の金属塩とは、組み合わせ用いることができる。なお、上記 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は、そのまま基材ゴムなどと混合する通常の方法以外に、あらかじめ酸化亜鉛などの金属酸化物を練り混んだゴム組成物中にアクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を添加し練り混んでゴム組成物中で α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたものであってもよい。(c)架橋性モノマーは、1種単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0020】次に、(d)成分である無機充填剤について説明する。この(d)無機充填剤は、架橋ゴムを補強して強度を向上させると共に、配合量によりソリッドゴルフボールの重さを調整することができる。無機充填剤としては、具体的に、酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカ、アルミナ、硫酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケ

イ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなどを挙げることができる。なかでも、酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカの使用が好ましい。これらの無機充填剤は、1種単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0021】次に、(e)成分である有機過酸化物について説明する。本発明のゴム組成物に配合される(e)有機過酸化物は、(a)成分および(b)成分からなるゴム成分、ならびに(c)架橋性モノマーの、架橋反応、グラフト反応、重合反応などの開始剤として作用する。有機過酸化物の好適な具体例として、例えばジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(4-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(4-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0022】本発明のゴム組成物に含有される上記(a)成分および(b)成分、(c)架橋性モノマー、(d)無機充填剤、(e)有機過酸化物の量割合は、以下のとおりである。

(a)変性ポリブタジエンゴム 50~100重量部、好ましくは60~100重量部、(b)上記(a)成分以外のジエン系ゴム 50~0重量部、好ましくは40~0重量部〔ここで、(a)成分と(b)成分との合計量は100重量部〕である。(a)~(b)成分において、(a)成分の配合量が50重量部未満では、ソリッドゴルフボールとしての反発性が充分ではなく、このため初速度が増加せず飛距離が伸びないため好ましくない。

(c)架橋性モノマーの配合量は、(a)~(b)成分の合計量100重量部に対し、10~50重量部、好ましくは10~40重量部である。10重量部未満では、ソリッドゴルフボールとしての反発性が充分ではなく、このため初速度が低下し飛距離も低下し、一方、50重量部を超えると、硬くなりすぎて打球感が悪くなる。

【0023】(d)無機充填剤の配合量は、(a)~(b)成分の合計量100重量部に対し、5~80重量部、好ましくは5~70重量部である。5重量部未満では、得られるソリッドゴルフボールが軽くなりすぎ、一方、80重量部を超えると、得られるソリッドゴルフボールが重くなりすぎる。

(e)有機過酸化物の配合量は、(a)~(b)成分の合計量100重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部である。0.1重量部未満では、柔らかくなりすぎて反発性が悪くなり、飛距離が低下し、一方、10重量部を超えると、硬くなりすぎて打球感が悪くなる。上記各成分の含有割合が上記の範囲にあることにより、本発明のゴム組成物から、飛距離、耐久性および打球感に優れたソリッドゴルフボールが得ら

れる。

【0024】本発明のゴム組成物には、上記(a)成分および(b)成分、(c)架橋性モノマー、(d)無機充填剤、(e)有機過酸化物の他に、所望により、酸化亜鉛などの架橋助剤；ステアリン酸などの滑剤；酸化防止剤などを配合してもよい。

【0025】本発明のゴム組成物から、架橋、成形されて製造されるソリッドゴルフボールの代表例を図面を参照しつつ説明する。図1は、ワンピースソリッドゴルフボールを示す概略断面図であり、図1中、1は本体部分で、1aはディンプルである。本体部分1は、ゴム質（すなわち、本発明のゴム組成物の架橋成形体からなるゴム質）により構成されている。図2は、ツーピースソリッドゴルフボールを示す概略断面図である。11はコア、12はカバーであり、このカバー12は、上記コア11を被覆している。そして、12aは、ディンプルである。コア11は、ゴム質から構成されている。図3は、スリーピースソリッドゴルフボールを示す概略断面図であり、21は内層コア、22は外層コアで、23はカバーであり、23aはディンプルである。このスリーピースソリッドゴルフボールでは、内層コア21と外層コア22とでソリッドコアを構成している。上記内層コア21あるいは外層コア22が、または内層コア21と外層コア22の両方がゴム質により構成されている。また、スリーピースソリッドゴルフボールの外層コア22の密度は、内層コア21のそれよりも大であることが飛距離、回転数保持性の点で好ましい。例えば、外層コア22に W_2O_5 などの比重の大きい充填剤を配合し、内層コア21に ZnO_2 などの比重の小さい充填剤を配合することにより、上記のようにすることができる。

【0026】次に、本発明のゴム組成物を用いて、ソリッドゴルフボールを製造する方法を説明する。まず、ワンピースソリッドゴルフボールの本体部分、ツーピースソリッドゴルフボールのコアおよびスリーピースソリッドゴルフボールの内層コアは、それぞれに応じ、本発明のゴム組成物を所定の金型に入れ、プレスにより架橋成形される。架橋条件としては、130～180℃の温度で、10～50分間であることが好ましい。この架橋成形時の温度は、2段階以上変えてもよい。スリーピースソリッドゴルフボールでは、上記のようにして得られた内層コアの外側に外層コア用ゴム組成物を所望の厚みにシート状にしたものを貼りつけてプレスで架橋成形することによって2層構造のソリッドコアを形成することができる。なお、スリーピースソリッドゴルフボールでは、内層コアおよび外層コアのそれぞれに用いられるゴム組成物のいずれかが本発明のゴム組成物であればよいが、両者とも本発明のゴム組成物であることが好ましい。

【0027】ツーピースソリッドゴルフボールおよびス

リーピースソリッドゴルフボールのカバーは、アイオノマー樹脂などを主材とする樹脂成分に、必要に応じて二酸化チタンなどの無機白色顔料、光安定剤などの添加剤を適宜配合したカバー用組成物を上記コアに被覆することによって形成される。被覆にあたっては、通常、インジェクション成形法が採用されるが、これに制限されない。また、ワンピースソリッドゴルフボールにおいては本体部分の成形時に、ツーピースソリッドゴルフボールやスリーピースソリッドゴルフボールにおいてはカバーの成形時に、必要に応じて、所望のディンプルが形成される。フォーピースソリッドゴルフボールも、スリーピースソリッドゴルフボールと同様にして、本発明のゴム組成物から製造することができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例に制限されるものではない。

【0029】合成例1〔変性ポリブタジエンゴム(A)：HPB(A)の合成〕

窒素置換した内容積5Lのオートクレーブに、窒素下シクロヘキサン2.5kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、あらかじめオクタン酸ネオジウム(0.18mmol)およびアセチルアセトン(0.37mmol)を含んだシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン(18.5mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(3.9mmol)のシクロヘキサン溶液および塩化ジエチルアルミニウム(0.370mmol)のシクロヘキサン溶液を混合し、オクタン酸ネオジウムの5倍モルの1,3-ブタジエン(0.90mmol)と25℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で30分間重合を行った。1,3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。次いで、重合溶液の温度を50℃に保ち、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(5.40mmol)を添加した。その後、30分間放置し、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥し、重合体を得た。この重合体の1,4-シス結合含量は97.8mol%、1,2-ビニル結合含量は1.0mol%、 M_w/M_n は2.4、ムーニー粘度[$ML_{1+4}(100^\circ C)$]は41、トルエン溶液粘度は210であった。

【0030】合成例2〔変性ポリブタジエンゴム(B)：HPB(B)の合成〕

メチルアルモキサンの添加量を9.2mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

合成例3〔変性ポリブタジエンゴム(C)：HPB(C)の合成〕

メチルアルモキサンの添加量を9.2mmol、水素化

ジイソブチルアルミニウムの添加量を4.5mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

合成例4〔変性ポリブタジエンゴム(D):HPB(D)の合成〕

メチルアルモキシサンの添加量を9.2mmol、水素化ジイソブチルアルミニウムの添加量を3.2mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

【0031】合成例5〔変性ポリブタジエンゴム(E):HPB(E)の合成〕

メチルアルモキシサンの添加量を9.2mmol、水素化ジイソブチルアルミニウムの添加量を5.0mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

合成例6〔変性ポリブタジエンゴム(F):HPB(F)の合成〕

メチルアルモキシサンの添加量を9.2mmol、水素化ジイソブチルアルミニウムの添加量を1.6mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

合成例7〔変性ポリブタジエンゴム(G):HPB

(G)の合成〕

メチルアルモキシサンの添加量を5.1mmolに変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

合成例8〔変性ポリブタジエンゴム(H):HPB(H)の合成〕

メチルアルモキシサンの添加量を9.2mmolに、また、変性剤をポリメリックタイプのジフェニルメタンイソシアナート(5.4mmol)に変更した以外は、HPB(A)の合成例と同様の方法で重合体を試作した。重合体の物性値を表1に示す。

【0032】HPB(H)は特開平11-164912号公報に記載された変性剤(ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート)を使用した比較用の変性ポリブタジエンゴムであり、表1中のBR01, BR03, BR11, BR18は、変性剤を使用しない未変性ポリブタジエンゴムである。表1中の溶液粘度(SV)は、予め調製したポリマーを5重量%含有するトルエン溶液をCannon-Fenske粘度計を使用し、25℃の恒温槽中で測定した。

【0033】

【表1】

合成例	1	2	3	4	5	6	7	8				
ポリブタジエン	HPB(A)	HPB(B)	HPB(C)	HPB(D)	HPB(E)	HPB(F)	HPB(G)	HPB(H)	BR01	BR03	BR11	BR18
重合条件												
重合触媒	Nd系	Nd系	Nd系	Nd系	Nd系	Nd系	Nd系	Nd系	Ni系	Ni系	Ni系	Ni系
変性剤	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	MDI	未変性	未変性	未変性	未変性
物性												
ムーニー粘度	41	40	35	56	28	105	43	44	45	34	43	59
1,4-シス含量	97.8	98.1	97.6	98.3	98.1	98.5	97.6	97.5	95	94.5	96	96
1,2-ビニル含量	1	1.1	1.2	1	1	1.1	1.1	1.1	2.5	2.5	2.5	2.0
溶液粘度(SV)	210	295	165	390	115	1120	360	330	150	75	270	590
Mw/Mn	2.4	3.2	2.9	3.1	3.1	2.9	4.1	3.1	4.0	2.4	4.3	4.4

【0034】

BR01:JSR(株)製、ポリブタジエンゴム

BR03:JSR(株)製、ポリブタジエンゴム

BR11:JSR(株)製、ポリブタジエンゴム

BR18:JSR(株)製、ポリブタジエンゴム

Si:3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン

MDI:ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート

【0035】実施例1~6および比較例1~4

上記表1に示す各種ポリブタジエンを用い、該ポリブタジエンを下記表2に示す配合で、ジアクリル酸亜鉛、酸化亜鉛、ジクミルパーオキサイドおよび酸化防止剤をロールで混練し、得られたゴム組成物を150℃で30分間加圧架橋成形して、直径38.5mmのコアーを得た。また、製造作業性を比較するため6インチロールで巻き付き性試験を実施し、ロール加工性を評価した。

巻き付き試験の条件;温度70℃、ニップ幅1.4mm、回転数20rpm/24rpm。

【0036】ここで、ロール加工性の評価は、下記のようにして求めた。なお、ロール加工性は、数値の大きいほど、良好である(表3、表4の評価も同じ)。

5;ロールにきれいに巻きつき、表面も滑らかである。

4;ロールに巻きつき、表面にざらつきがない。

3;ロールに巻きつくが、表面にざらつきがある。

2;ロールに巻きつくが、表面に穴が空き汚い。

1;ロールに巻きつかない。

【0037】表2から、実施例1~6のロール加工性は、比較例1~4に比べて優れていることが分かる。

【0038】次に、得られたコアーにアイオノマー樹脂(商品名:サーリン、デュボン社製)100重量部と二酸化チタン2重量部との混合物からなるカバー用組成物をインジェクション成形法で被覆してカバーを形成し、外径42.7mmのツーピースソリッドゴルフボールを

作製した。比較例2および3は特開平11-164912号公報に記載された変性剤（ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート）を使用し作成したものである。比較例4は、従来の標準的なツーピースソリッドゴルフボールである。得られたツーピースソリッドゴルフボールについて、その重量、コンプレッション（PGA表示）、ボール初速、飛距離およびハンマリング耐久性を測定した。その結果を表2に示す。また、得られたソリッドゴルフボールをトッププロ10人によりウッド1番クラブで実打して、その打球感を調べた。その結果も表2に併せて示す。

【0039】上記ボール初速、飛距離およびハンマリング耐久性の測定方法ならびに打球感の評価方法は、次に示すとおりである。

（1）ボール初速：ツルーテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブを取り付け、ボールをヘッドスピード45m/秒で打撃し、その時のボール初速（m/秒）を測定した。

（2）飛距離（キャリー）：ツルーテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブを取り付け、ボールをヘッドスピード45m/秒で打撃した時のボールの落下点までの距離（ヤード）を測定した。

（3）ハンマリング耐久性：ボールを45m/秒の速度

で衝突板に繰り返し衝突させ、ボールが破壊するまでの衝突回数を調べ、比較例4のボールが破壊するまでの回数を100とした指数で示した。

【0040】（4）打球感の評価方法：トッププロ10人による実打テストで評価した。打球感の評価にあたっては、従来の標準的なツーピースソリッドゴルフボールである比較例4のボールを比較の対象として打球感を評価した。評価基準は次の通りであり、評価結果を表中に表示する際も同様の記号で表示するが、その場合は評価にあたった10人のうち8人以上が同じ評価を下したことを示している。

評価基準：

○：比較例4のボールより打球感がソフトで良い。

△：比較例4のボールと打球感が同等である。

×：比較例4のボールより打球感が硬くて悪い。

【0041】表2に示される結果から、実施例1～6のボールは、比較例1～3のボールに比べて、飛距離が大きく、かつ耐久性が優れており、しかも従来の標準的なツーピースソリッドゴルフボールである比較例4のボールに比べて、打球感が良好であった。

【0042】

【表2】

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
配合割合(重量部)										
ポリブタジエン										
HPB(A)	100	60					30			
HPB(B)			100	60						
HPB(G)					100	60				
HPB(H)								100	60	
BR11		40		40		40	70		40	100
ジアクリル酸亜鉛	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
酸化亜鉛	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
ジクミルパーオキサイド	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
酸化防止剤*	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ロール加工性	5	5	5	5	5	5	4	3	4	4
重量(g)	45.5	45.4	45.5	45.5	45.4	45.4	45.4	45.5	45.5	45.4
コンプレッション(PGA)	91	90	91	90	89	89	90	90	91	90
ボール初速(m/s)	69.5	68.9	69.3	68.4	67.3	66.9	64.8	66.5	66.3	63.5
飛距離(ヤード)	241	239	239	238	236	234	228	234	231	222
ハンマリング耐久性**	156	151	158	153	147	144	119	139	138	100
打球感	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—

【0043】*) 酸化防止剤：吉富製薬社製、ヨシノックス425

**）比較例4を100とした指数であり、数値の高いほど良好。

【0044】実施例7～12および比較例5～8

表3に示す配合の配合材料をニーダーおよびロールで混練してゴム組成物を調製し、得られたゴム組成物を金型に充填して168℃で25分間加圧架橋成形して、外径42.7mmの一体成形の架橋成形体からなるワンピースソリッドゴルフボールを作製した。なお、比較例6お

よび7は、特開平11-164912号公報に記載された変性剤（ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート）を使用して作成したものである。比較例8は、従来の標準的なワンピースソリッドゴルフボールである。表3から、実施例7～12のロール加工性は、比較例5～8に比べて優れていることが分かる。

【0045】得られたワンピースソリッドゴルフボールについて、上記実施例1と同様に、重量、コンプレッション（PGA）、ボール初速、飛距離（キャリー）、ハンマリング耐久性を測定し、打球感を評価した。その結

果を表3に示す。ただし、打球感の評価にあたっては、従来の標準的ワンピースソリッドゴルフボールである比較例8のボールを比較の対象とした。

【0046】表3に示された結果から明らかなように、これらのワンピースソリッドゴルフボールにおいても、実施例7～12のソリッドゴルフボールは、比較例5～

7のソリッドゴルフボールに比べて、飛距離が大きく、かつ耐久性が優れ、しかも従来の標準的ワンピースソリッドゴルフボールである比較例8のソリッドゴルフボールに比べて、打球感が良好であった。

【0047】

【表3】

	実施例						比較例			
	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8
配合割合(重量部)										
ポリブタジエン										
HPB(A)	100	80					30			
HPB(B)			100	60						
HPB(G)					100	60				
HPB(H)							100	60		
BR11		40		40		40	70		40	100
メタクリル酸亜鉛	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
酸化亜鉛	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
ジクミルパーオキサイド	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
酸化防止剤*	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ロール加工性	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4
重量(g)	45.4	45.4	45.5	45.4	45.4	45.4	45.4	45.4	45.5	45.4
コンプレッション(PGA)	81	80	81	81	80	80	80	81	80	80
ボール初速(m/s)	64.1	63.9	64	63.9	63.3	62.8	60.7	62.3	62.1	60
飛距離(ヤード)	226	225	225	224	220	219	213	218	217	211
ハンマリング耐久性**	157	156	156	155	148	145	119	144	141	100
打球感	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—

【0048】*) 比較例8を100とした指数であり、数値の高いほど良好。

【0049】実施例13～16および比較例9～11表4に示す配合の配合材料をニーダーおよびロールで混練してゴム組成物を調製し、得られたゴム組成物を150℃で30分間加圧架橋成形して、直径38.5mmのコアーを得た。次に、得られたコアーにアイオノマー樹脂(商品名:サーリン、デュボン社製)100重量部と二酸化チタン2重量部との混合物からなるカバー用組成物をインジェクション成形法で被覆してカバーを形成し、外径42.7mmのツーピースソリッドゴルフボールを作製した。得られたツーピースソリッドゴルフボールについて、上記実施例1と同様に、重量、コンプレッション(PGA)、ボール初速、飛距離、ハンマリング

耐久性を測定し、打球感の評価した。その結果を表4に示す。ただし、打球感の評価にあたっては、従来の標準的ツーピースソリッドゴルフボールである比較例4のボールを比較の対象とした。

【0050】表4に示された結果から明らかなように、これらのツーピースソリッドゴルフボールにおいても、実施例13～16のソリッドゴルフボールは、比較例4、9～11のソリッドゴルフボールに比べて飛距離が大きく、かつ耐久性が優れ、しかも従来の標準的ツーピースソリッドゴルフボールである比較例4のソリッドゴルフボールに比べて、打球感が良好であった。

【0051】

【表4】

	実施例					比較例			
	3	13	14	15	16	4	9	10	11
配合割合(重量部)									
ポリブタジエン									
HPB(B)	100								
HPB(C)		100							
HPB(D)			100						
HPB(E)				100					
HPB(F)					100				
BR11						100			
BR01							100		
BR03								100	
BR18									100
ジアクリル酸亜鉛	25	25	25	25	25	25	25	25	25
酸化亜鉛	22	22	22	22	22	22	22	22	22
ジクミルパーオキサイド	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
酸化防止剤 *	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ロール加工性	5	5	4	5	4	4	3	3	3
重量(g)	45.5	45.4	45.5	45.5	45.5	45.4	45.4	45.4	45.4
コンプレッション(PGA)	91	90	91	90	90	90	91	90	90
ボール初速(m/s)	69.3	67.4	71.8	66.9	66.7	63.5	61.9	61.3	68.7
飛距離(ヤード)	239	237	247	235	236	222	211	206	235
ハンマリング耐久性 **	168	144	165	142	141	100	99	93	131
打球感	○	○	○	○	○	—	△	△	△

【0052】

【発明の効果】本発明のソリッドゴルフボール用ゴム組成物より得られるソリッドゴルフボールは、製造作業性に優れ、打球感が良好で、飛距離が大きく、かつ耐久性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】ワンピースソリッドゴルフボールの一例を示す概略断面図である。

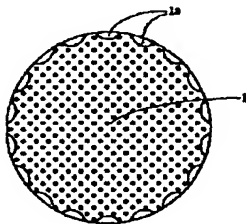
【図2】ツーピースソリッドゴルフボールの一例を示す概略断面図である。

【図3】スリーピースソリッドゴルフボールの一例を示す概略断面図である。

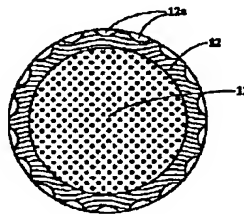
【符号の説明】

- 1 本体部分
 1a, 2a, 3a デインプル
 11 コアー
 21 内層コアー
 22 外層コアー
 12, 23 カバー

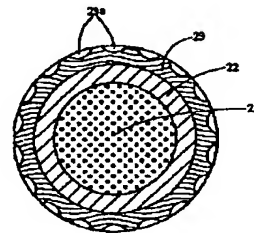
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

C08K 3/00

5/14

//(C08L 15/00

9:00)

識別記号

F I

C08K 3/00

5/14

C08L 9:00

テマード(参考)

F ターム(参考) 4J002 AC052 AC111 DE107 DG047
DJ007 DJ017 EG026 EG036
EG056 EK008 FD017 FD148
GC01
4J015 DA04 DA14
4J028 AA01A AB00A AC49A BA00A
BA01B BB00A BB01B BC18B
BC25B EA01 EB13 EC01
GA11